

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-213965

⑬ Int. Cl.⁴
H 01 M 8/06

識別記号 庁内整理番号
R-7623-5H
K-7623-5H

⑭ 公開 平成1年(1989)8月28日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑮ 発明の名称 燃料供給方法

⑯ 特 願 昭63-39232

⑰ 出 願 昭63(1988)2月22日

⑱ 発 明 者 伏 見 誠 一 千葉県柏市布施新町3丁目19-15
⑱ 発 明 者 村 田 逞 陸 神奈川県藤沢市川名789番地
⑲ 出 願 人 三井造船株式会社 東京都中央区築地5丁目6番4号
⑳ 代 理 人 弁理士 川北 武長

明 細 書

1. 発明の名称

燃料供給方法

2. 特許請求の範囲

(1) メタノールを改質触媒の存在下で水素気と接触させて改質し、改質ガスとして燃料電池に供給する燃料供給方法において、前記改質ガスを冷却した後、炭酸ガス富化膜に導入して炭酸ガスを濃縮して分離し、高純度の水素ガスとして燃料電池に供給することを特徴とする燃料供給方法。

(2) 前記改質ガスを冷水と接触させ、炭酸ガスを冷水に吸収させて分離した後、炭酸ガス富化膜に導入することを特徴とする請求項(1)記載の燃料供給方法。

(3) メタノールを改質触媒の存在下で水素気と接触させて改質し、改質ガスとして燃料電池に供給する燃料供給方法において、前記改質ガスを冷却した後、炭酸ガス富化膜に導入して炭酸ガスを濃縮して分離し、高純度の水素ガスとして燃料電池の陰極に供給するとともに、前記炭酸ガス富化

膜を酸素富化膜としても使用し、空気中の酸素を富化し、酸素富化空気として燃料電池の陽極に供給することを特徴とする燃料供給方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、燃料供給方法に係り、特にメタノール改質ガス中の炭酸ガスを分離し、高純度の水素ガスとして供給する燃料電池の燃料供給方法に関するものである。

(従来技術)

最近、低公害のエネルギー源として注目を集めている燃料電池は、起電反応の源となる、活性物質としての燃料と酸化剤とを外部から連続的に供給して電気エネルギーとして取り出すとともに、反応生成物を連続的に排出することができる電池である。

このような燃料電池の燃料は、電池の種類によって異なるが、ナフサ、メタン、メタノール等の化石燃料または水素、水素を含む混合ガス等の気体燃料が用いられる。中でもメタノールは、取扱

(2)

いが容易で、燃焼時の窒素酸化物 (NO_x) の発生量が少なく、しかも安価であり、燃料電池の燃料として大いに期待されている。

第4図は、メタノールを水蒸気改質した後、改質ガスとして燃料電池に供給する従来の燃料供給方法の装置系統図である。

メタノール16は、水蒸気17とともにメタノール改質装置1に導入され、改質触媒の存在下で水素ガス (H_2) と炭酸ガス (CO_2) とに改質され、改質ガス18 (H_2 : 約80%、 CO_2 : 約20%) として燃料電池4の負極に供給される。燃料電池4に供給された改質ガス18中の水素ガスは、別途、燃料電池の陽極に供給される空気中の酸素とともに電極反応に関与し、電気エネルギーとして取り出され、炭酸ガス24は電極反応に関与しないでそのまま系外に放出される。

一方、メタノールが液体のまま直接メタノール燃料電池に供給される場合があり、メタノール燃料電池の負極に供給された液体メタノールは、改質触媒の存在下で水蒸気を消費しながら反応して

H_2 (約80%) と CO (約20%) に改質され、 H_2 が電極反応に使用され、 CO はそのまま電池外に放出される。

(発明が解決しようとする課題)

上記従来技術では、メタノールまたはメタノールの改質ガスがそのまま燃料電池に供給されるので、改質ガス中に含まれる、例えば5~20%の CO が燃料電池の電極部分に溜まって電極機能を低下させ、電極反応を妨害し、結果として燃料電池の発電効率を低下させるという問題が生じている。

本発明の目的は、上記従来技術の問題点をなくし、燃料中に含まれる電極反応を妨害する物質を予め分離して除去し、燃料電池の発電効率を向上させる燃料供給方法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

上記目的を達成するため本発明は、メタノールを燃料電池の燃料として供給する際に、予め改質して改質ガス中の CO を電極反応に障害を生じない実用レベル(例えば0.5%以下)に低下さ

せた後、高純度の H_2 として供給するものである。すなわち本発明は、メタノールを改質触媒の存在下で水蒸気と接触させて改質し、改質ガスとして燃料電池に供給する燃料供給方法において、前記改質ガスを冷却した後、炭酸ガス富化膜に導入し、炭酸ガスを濃縮して分離し、高純度の水素ガスとして燃料電池に供給することを特徴とするものである。

(作用)

メタノールを予め改質触媒の存在下で改質することにより、水素ガス (H_2) 約80%、炭酸ガス (CO_2) 約20%からなる改質ガスが得られる。この改質ガスを炭酸ガス富化膜の耐熱温度(60℃)以下に冷却して炭酸ガス富化膜に導入することにより、 CO が前記炭酸ガス富化膜を選択的に通過し、炭酸ガス富化ガスとして分離されるので、純度が99.5%以上の水素ガスが得られ、高純度水素ガスとして燃料電池に供給される。

本発明において、メタノールの改質ガスを0~5℃の冷水と接触させ、改質ガスを冷却すると同

時に、前記冷水により大部分の CO を吸収して分離し、その後、炭酸ガス富化膜に導入することが好ましい。これにより、前記炭酸ガス富化膜の負荷が軽減される。また、炭酸ガス富化膜として使用される気体分離膜は、同時に酸素富化膜としての機能を有するものであり、これを用いて、酸素富化空気を生成し、この酸素富化空気を燃料電池の陽極に、前記高純度水素ガスを陰極にそれぞれ供給することにより、燃料電池における電極反応が活発になり、発電効率が向上する。

本発明において、炭酸ガス富化膜または酸素富化膜として用いられる気体分離膜は、その耐熱温度が60℃であるために、50℃以下の雰囲気で使用することが好ましい。

(実施例)

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

第1図は、本発明の一実施例を示す装置系統図である。メタノール16は、約15℃で改質装置1に入り、約350℃で改質装置1に供給される

水蒸気17と混合して反応し、水素ガス(H_2)約80%と炭酸ガス(CO_2)約20%とに改質される。この改質ガス18は、後述の冷却器9で、例えば50℃で冷却された後、その後流の、 CO_2 だけを選択的に通過させて CO_2 濃度を高める炭酸ガス富化膜3に入る。ここで前記改質ガス中の CO_2 が炭酸ガス富化ガス21aとして濃縮分離され、残りの改質ガスは高濃度水素ガス20aとして燃料電池4の陰極に供給される。炭酸ガス富化膜3で分離された炭酸ガス富化ガス21aはチールガスとして、燃料電池4の排ガスとともに後述のアフターバーナ12に導入されて燃焼する。このとき生成される水蒸気17は、前記改質器1に導入されてメタノールの改質反応に使用される。一方、約15℃でコンプレッサ15に導入された空気27は、加圧圧縮されて、例えば50℃で冷却器10に入り、例えば30℃で冷却された後、その後流の酸素富化膜11に入り、酸素が濃縮され、酸素富化空気30として燃料電池4の陽極に供給される。このとき窒素31が分離される。燃

調整された5℃以下の冷水22と接触して CO_2 が吸収分離され、 CO_2 濃度が、例えば1%まで低下する。次に、この1%の CO_2 を含む H_2 からなる CO_2 分離改質ガス19は、 CO_2 だけを選択的に通過させて CO_2 濃度を高める炭酸ガス富化膜3を通過させることにより、 CO_2 が濃縮分離され、純度が99.5%以上の高濃度水素ガス20bとなり、燃料電池4の陰極に供給される。一方、前記炭酸ガス富化膜3で富化された CO_2 は、 CO_2 2%、 H_2 98%からなる炭酸ガス富化ガス21bとして分離され、前記炭酸ガス吸収装置2の前流に循環される。

第3図は、第2図の炭酸ガス吸収装置2における炭酸ガス吸収液としての水の流れおよびその温度調節用の熱交換装置の概要を示す説明図である。

冷媒の蒸発器8を有する熱交換器を経て流出する0~5℃の冷水22は、炭酸ガス吸収装置2に導入され、改質ガス18中の大部分の CO_2 を選択的に吸収する。 CO_2 を吸収した冷水22は、冷媒の凝縮器7を有する熱交換器に入り、30~

(3) 燃料電池4にそれぞれ供給された高純度の水素ガスと酸素富化空気中の酸素は、電極反応に関与して電気エネルギーとなり、インバータ13において変換された後、交流電力として取り出される。

本実施例によれば、燃料として高濃度水素ガス20aが、空気として酸素富化空気30がそれぞれ燃料電池4に供給されるので、燃料電池4での電極反応が活発になり、発電効率が向上する。また、炭酸ガス富化ガス21aおよび燃料電池4の排ガスがアフターバーナ12で燃焼されて水蒸気17が生成され、この水蒸気17がメタノール16の改質反応に使用されるので、経済的にも有利である。

第2図は、本発明の他の実施例を示す燃料供給方法の装置系統図である。メタノール16は、水蒸気17とともにメタノール改質装置1に導入され、改質触媒の存在下で改質されて、例えば水素ガス(H_2)80%と炭酸ガス(CO_2)20%からなる改質ガス18となる。この改質ガス18は、後述の炭酸ガス吸収装置2に導入され、別途

40℃で温められて温水23となり CO_2 24を放出する。 CO_2 24を放出した温水23は、前記冷媒の蒸発器8を有する熱交換器へ入り、 CO_2 吸収用の冷水22に再生され循環使用される。

一方、冷媒は、炭酸ガス吸収液としての水を0~5℃で冷却した後、圧縮器5において圧縮されて70~80℃の圧縮冷媒25となり、凝縮器7を有する熱交換器で前記炭酸ガスを吸収した冷水22に熱を与えて温水23とし、自身は30~40℃の圧縮冷媒となる。この圧縮冷媒は、膨張弁6を経て膨張し、-5~0℃の膨張冷媒26となった後、前記蒸発器8を有する熱交換器に循環され、 CO_2 を放出した温水23を冷却して0~5℃の冷水22に再生する。

本実施例によれば、メタノール16の改質ガス18を炭酸ガス吸収装置2に導入し、冷却すると同時に大部分の CO_2 を吸収して除き、その後、炭酸ガス富化膜3に導入することにより、改質ガス18に含まれる CO_2 を効率よく分離し、純度の高い H_2 として燃料電池に供給することができ

(4)

るので、燃料電池における電極反応が活発になり、発電効率が向上する。

〔発明の効果〕

本発明によれば、燃料電池の電極反応が活発になるので、燃料電池の発電効率が向上する。

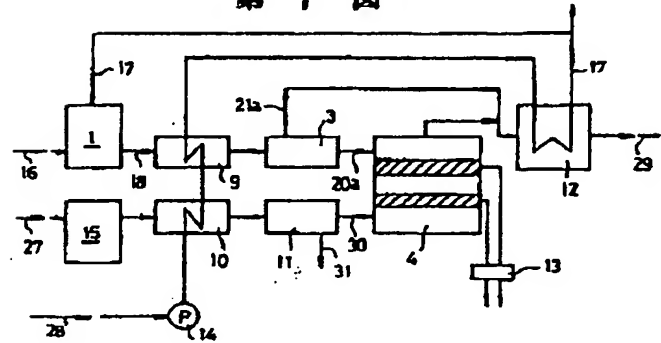
4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の一実施例を示す装置系統図、第2図は、本発明の他の実施例を示す装置系統図、第3図は、第2図の炭酸ガス吸収度の温度調節用熱交換装置の断面図、第4図は、従来の燃料供給方法の装置系統図である。

1—改質装置、2—炭酸ガス吸収装置、3—炭酸ガス富化膜、4—燃料電池、11—酸素富化膜。

代理人 弁理士 川 北 武 長

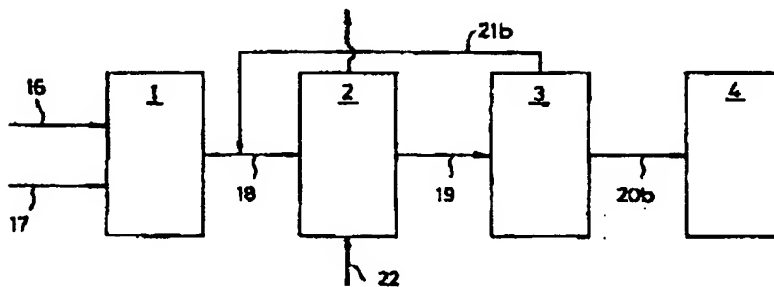
第 1 図



1 : 改質装置
3 : 炭酸ガス富化膜
4 : 燃料電池
9, 10 : 冷却器
11 : 酸素富化膜
12 : アフタバーナ
13 : インバータ
14 : ポンプ
15 : コンプレッサ
16 : ノタノール
18 : 改質ガス
20a : 高純度水素ガス
21a : 炭酸ガス富化ガス

27 : 空気
28 : 水
29 : 燃焼排ガス
30 : 酸素富化空気
31 : 窒素
17 : 水素気

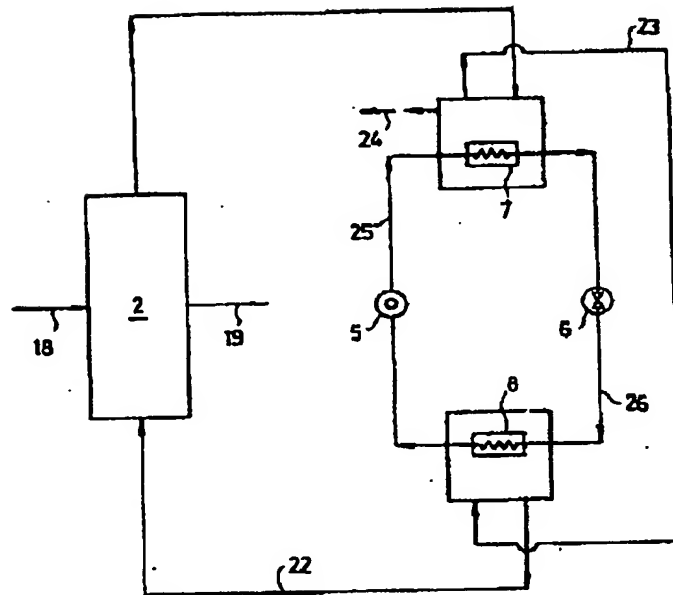
第 2 図



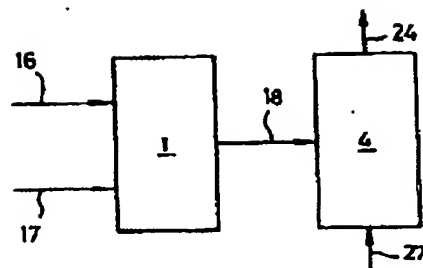
1 : 改質装置
2 : 炭酸ガス吸収装置
3 : 炭酸ガス富化膜
4 : 燃料電池
16 : ノタノール
17 : 水素気
18 : 改質ガス
19 : CO₂分離改質ガス
20b : 高純度水素ガス
21b : 炭酸ガス富化ガス
22 : 冷水

(5) 第 3 図

- 2 : 炭酸ガス吸収装置
- 5 : 圧縮機
- 6 : 膨張弁
- 7 : 凝縮器
- 8 : 蒸発器
- 22 : 冷水
- 23 : 温水
- 24 : 炭酸ガス
- 25 : 圧縮冷媒
- 26 : 膨張冷媒



第 4 図



- 1 : 改質装置
- 4 : 燃料電池
- 16 : ノクノール
- 17 : 水蒸気
- 18 : 改質ガス
- 24 : 炭酸ガス
- 27 : 空気